PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-279142

(43)Date of publication of application: 10.10.2001

(51)Int.Cl.

CO9D 11/00 B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-095678

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

30.03.2000

(72)Inventor: NISHIDA NOBUHIRO

(54) INK COMPOSITION FOR INK JET AND INK JET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the conventional defects of an aqueous ink for ink jet which is excellent in handleability, odor characteristics, and safeness by using an aqueous dispersion ink of an oil-soluble dye wherein water resistance and light resistance are compatible.

SOLUTION: This ink composition is prepared by emulsifying an oil phase comprising an organic solvent having a boiling point of 150° C or higher and a dye dissolved therein in an aqueous medium and adjusting the static surface tension at 25° C to 20-50 mN/m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

4011823

[Date of registration]

14.09.2007

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出顯公閱番号 特開2001-279142 (P2001-279142A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B41J	2/01	B41M 5/00	E 2H086
B41M	5/00	В 4 1 Ј 3/04	101Y 4J039

(21) 出願番号 特願2000-95678(P2000-95678) (71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株 神奈川県南足柄市中 (72) 発明者 西田 伸祥 神奈川県南足柄市中 フイルム株式会社内 (74) 代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0 FC06	数5 OL (全 29 頁)
(22) 出願日 平成12年3月30日(2000,3,30) 神奈川県南足柄市中(72)発明者 西田 伸洋 神奈川県南足柄市中フイルム株式会社内(74)代理人 100074675	
(72)発明者 西田 伸洋 神奈川県南足柄市中 フイルム株式会社内 (74)代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20058 EA13 FA0	k式会社
神奈川県南足柄市中 フイルム株式会社内 (74)代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	河210番地
フイルム株式会社内 (74)代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	
(74)代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	中沼210番地 富士写真
(74)代理人 100074675 弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	4
弁理士 柳川 泰男 Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	•
Fターム(参考) 20056 EA13 FA0	4
FC06	7
2H086 BA52 BA5	53 BA59 BA60
4 1039 AF07 RC1	12 BE02 CA06 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク組成物およびインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 取り扱い性、臭気、安全性に優れた水性インクにおいて、耐水性と耐光性を両立させた油溶性染料の水性分散インクを用い、このインクの従来の欠点を解消する。

【解決手段】 沸点が150 \mathbb{C} 以上である有機溶媒に染料が溶解している油相を水性媒体中に乳化させ、25 \mathbb{C} における静的表面張力を20 \mathbb{D} \mathbb{E} \mathbb{E}

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点が150℃以上である有機溶媒に染 料が溶解している油相が水性媒体中に乳化しており、2 5℃における静的表面張力が20乃至50mN/mであ ることを特徴とするインクジェット用インク組成物。

【請求項2】 25℃における動的表面張力が20乃至 50mN/mである請求項1に記載のインクジェット用 インク組成物。

【請求項3】 下記式(I)で表される化合物を含む請 求項1に記載のインクジェット用インク組成物:

$$\begin{array}{c} \mathsf{R}^{11} \\ \mathsf{R}^{12} - \mathsf{C} - \mathsf{O} - \left(\mathsf{CH}_2 - \mathsf{CH}_2 - \mathsf{O} \right)_{\mathsf{fl}} + \mathsf{H} \\ \mathsf{C} \\$$

〔式中、R"、R"、R" なよびR" は、それぞれ独立 に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり;そし て、nおよびmは、それらの和が0~30である]。

【請求項4】 下記式(II)で表される化合物を含む請 求項1に記載のインクジェット用インク組成物:

【化2】

(11)

CH2-COOR2 MO₃S−CH−COOR1

「式中、 R^{\dagger} および R^{2} は、それぞれ独立に、アルキル 基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基 であり;そして、Mは、カチオンである]。

【請求項5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する 受像層を有する受像材料に、インク滴を記録信号に応じ て吐出させ、受像材料に画像を記録するインクジェット 記録方法であって、インク滴が、請求項1乃至4のいず れか一項に記載のインク組成物からなることをことを特 徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が 高く、吐出安定性に優れたインクジェット用インク組成 40 物に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いイン クジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも利 用されている。インクジェットプリンターで印字する受 像材料は、インクジェット専用紙だけでなく、普通紙、 フイルムあるいは布まで利用されている。インクジェッ ト用インクとしては、油性インク、水性インクおよび固 体状インクが提案されている。ただし、製造の容易さ、

から、水性インクが主に用いられている。水性インク は、一般に、水溶性染料を水に溶解して調製されてい る。染料水溶液からなる水性インクは、透明性と色濃度 とが高いが、耐水性が低いとの問題がある。また、水性 インクで普通紙に印字すると、滲み(ブリード)を生じ て、印字品質が低下しやすい。さらに、水性インクは、 耐光性が低いとの欠点もある。

【0003】水溶性染料に代えて顔料や分散染料を用い た水性インクが提案されている(例えば、特開昭56-10 157468号、特開平4-18468号、同10-1 10126号、同10-195355号の各公報記 載)。水溶性染料に代えて、顔料や分散染料を用いる と、耐水性は改善されるが不充分である。一般に、顔料 や分散染料は、水溶性染料よりも発色が劣る。また、分 散物の安定性が低いため、インクジェットプリンターの 吐出口で、詰まりを起こしやすい。特開昭58-452 72号公報に、ウレタンポリマーラテックス粒子に染料 を内包させる方法が記載されている。しかし、必要な濃 度まで染料を粒子に内包させると、着色粒子の分散安定 20 性に問題が生じる。特公平5-76977号公報には、 水への溶解度が小さく比重が水に近い有機溶媒に油溶性 染料を溶解したインク組成物が開示されている。同公報 記載の有機溶媒は、一般に油溶性染料との相溶性が不充 分なために記録濃度が低い。また、場合によっては保存 中に染料が析出し、ノズルの目詰まりの原因となること もある。特開平10-279873号公報には、アクリ ル系ポリマーと油溶性染料とを有機溶媒に溶かし、分散 後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る 方法が開示されている。しかし、着色ポリマー微粒子で 30 は、記録画像品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した 際の品質あるいは、連続記録における安定性に問題があ る。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】取り扱い性、臭気、安 全性に優れた水性インクにおいて、耐水性と耐光性を両 立させた油溶性染料の水性分散インクを用い、このイン クの従来の欠点を解消するものである。即ち、写真画質 用紙へ記録した際のインクの浸透性を改良することで、 記録濃度を高めて記録画質を向上させると同時に印字直 後の汚れを解消することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)~ (4) のインクジェット用インク組成物および下記

- (5) のインクジェット記録方法を提供する。
- (1) 沸点が150℃以上である有機溶媒に染料が溶解 している油相が水性媒体中に乳化しており、25℃にお ける静的表面張力が20万至50mN/mであることを 特徴とするインクジェット用インク組成物。
- (2) 25℃における動的表面張力が20乃至50mN 取り扱いの容易さ、臭気の少なさ、および安全性の観点 50 /mである(1)に記載のインクジェット用インク組成

物。

(3) 下記式(1) で表される化合物を含む(1) に記 載のインクジェット用インク組成物:

【0007】[式中、R"、R"、R"およびR"は、 それぞれ独立に、炭素原子数が1万至6のアルキル基で あり;そして、nおよびmは、それらの和が0~30で ある]。

(4) 下記式(II) で表される化合物を含む(1) に記 載のインクジェット用インク組成物:

[0008] [化4]

(II)

【0009】 [式中、R' およびR² は、それぞれ独立 に、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置 換アリール基であり;そして、Mは、カチオンであ る]。

(5) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を 有する受像材料に、インク滴を記録信号に応じて吐出さ せ、受像材料に画像を記録するインクジェット記録方法 30 であって、インク滴が、(1)~(4)のいずれか一つ に記載のインク組成物からなることをことを特徴とする インクジェット記録方法。

[0010]

【発明の実施の形態】インクジェット用インク組成物 は、油相が液滴(油滴)として水性媒体中に乳化してい る乳化物の状態である。水性媒体は、水または水と少量 の水混和性有機溶剤との混合物を意味する。水性媒体 は、必要に応じて、界面活性剤、湿潤剤、安定剤あるい は防腐剤のような添加剤を含むことができる。 (1)

$$\begin{array}{c} R^{11} \\ R^{12} - C - O - (CH_2 - CH_2 - O)_{m} H \\ C \\ C \\ C \\ R^{13} - C - O - (CH_2 - CH_2 - O)_{n} H \\ R^{14} \end{array}$$

【0015】式(I)において (R^n, R^n, R^n) なよ び R は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のア ルキル基である。アルキル基は、分岐を有していてもよ 50 【0016】式(I)で表される化合物は、界面活性剤

*【0011】インクジェット用インク組成物の25℃に おける静的表面張力は、20乃至50mN/mである。 静的表面張力は、20乃至40mN/mであることが好 ましい。静的表面張力が50mN/mを超えると、吐出 するインクの濡れ性、浸透性および速乾性が不適格とな り、混色時(にじみ、ひげ)により印字品質が著しく低 下する。なお、有機溶媒の物理的性質から、インク組成 物の静的表面張力を20mN/m未満にすることは非常 に困難である。インクジェット用インク組成物の25℃ 10 における動的表面張力は、20乃至50mN/mである ことが好ましく、20万至40mN/mであることがさ らに好ましい。動的表面張力が50mN/mを超える と、吐出するインクの濡れ性、浸透性および速乾性が不 適格となり、混色時(にじみ、ひげ)により印字品質が 著しく低下する。なお、高沸点有機溶媒の物理的性質か ら、インク組成物の動的表面張力を20mN/m未満に することは非常に困難である。

【0012】表面張力の測定法(振動ジェット法、メニ スカス落下法、最大泡圧法)については、例えば「新実 20 験化学講座、第18巻、界面とコロイド」((株)丸 善, pp. 69~90 (1977)) に記載がある。液 膜破壊法については、特開平3-20640号公報に記 載がある。動的表面張力は、バブルプレッシャー差圧法 により測定することが好ましい。バブルプレッシャー差 圧法では、撹拌して均一となった溶液中で気泡を生成す ると新たな気一液界面が生成され、溶液中の界面活性剤 分子が水の表面に一定速度で集まってくる現象を利用す る。バブルレート(気泡の生成速度)を変化させたと き、生成速度が遅くなればより多くの界面活性剤分子が 泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大 泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧(表 面張力) が検出できる。大小2本のプローブを用いて溶 液中で気泡を生成させ、2プローブの最大泡圧状態での 差圧を測定し、動的表面張力を算出する。

【0013】インク組成物の表面張力は、界面活性剤を 用いて調整できる。下記式(I)または(II)で表され る界面活性剤を用いることが好ましい。

[0014] [化5]

(11)

い。式(I)において、nおよびmは、それらの和が0 ~30である。

として市販されている(オルフィンY、サーフィノール * (I)で表される化合物の例を示す。 82、サーフィノール440、サーフィノール465、 [0017] サーフィノール485、Air Products a nd Chemicals. Inc. 製)。以下に、式* (1)-1 CH

【化6】

m+n=3.5

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{H}_{3}\text{C}-\text{CH} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{H}_{3}\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{(CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{O})_{m}}\text{H} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H}_{3}\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{(CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{O})_{n}}\text{H} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{C}-\text{C} \\ \text{C} \\ \text{$$

[0018]

【化7】

$$(+) - 5$$
 CH_3 CH_3 $CH_3 - C - C = C - C - CH_3$ $CH_2CH_2CH_2O)_mO$ $O(CH_2CH_2O)_mH$ $m+n=10$

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 + \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{OH} & \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 \\ CH_3-C-C\equiv C-C-CH_3 \\ H(OCH_2CH_2)_mO & O(CH_2CH_2O)_nH \\ \end{array}$$

$$(1) - 9$$

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{H(OCH}_2\text{CH}_2\text{D}_m\text{O} & \text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H} \end{array}$$

【0020】式 (II) において、 R^{\dagger} および R^{2} は、そ れぞれ独立に、炭素原子数が1万至30のアルキル基、 炭素原子数が1乃至30の置換アルキル基、炭素原子数 が6乃至24のアリール基または炭素原子数が6乃至3 0の置換アリール基であることが好ましい。アルキル基 および置換アルキル基は、分岐を有していてもよい。置 50 ン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有

換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルコ れぞれ独立に、アルキル基、置換アルキル基、アリール 基または置換アリール基である。R[†] およびR[†] は、そ キシ基が含まれる。置換アリール基の置換基の例には、 ハロゲン原子、アルキル基およびアルコキシ基が含まれ

> 【0021】式(II)において、Mは、カチオンであ る。カチオンの例には、プロトン、アルカリ金属イオ

機カチオンが含まれる。Na゛、K゛、Ca゛、N H_4 , $C_2H_5N^{\dagger}H_3$, HN^{\dagger} (C_2H_5) $_3$ $\sharp\sharp\sharp UHO-$ CH₂ CH₂ N H₃ が特に好ましい。以下に、式(II)で 表される化合物の例を示す。

[0022] 【化9】

(11)
$$-1$$
 $CH_2-COO-C_6H_{13}-n$ $NaO_3S-CH-COO-C_6H_{13}-n$

$$KO_3S-CH-COOCH_2$$
 CH_2
 $COOCH_2$

(11)
$$-4$$

 $CH_2-COOCH_2(CF_2)_4H$
 $NaO_3S-CH-COOCH_2(CF_2)_4H$

$$\begin{array}{c} \text{CH$_2$--COOCH$_2$(CF$_2$)$_6$H}\\ \text{NaO$_3$S--CH--COOCH$_2$--CH--C$_4$H$_9}\\ \text{C$_2H_5} \end{array}$$

【0023】二種類以上の界面活性剤を併用してもよ い。界面活性剤は、インクジェット用インク組成物の 0.01乃至20重量%の範囲の量で用いることが好ま しく、0.1乃至10重量%の範囲の量で用いることが さらに好ましい。

【0024】油溶性染料は、水に対する溶解度が1重量 %以下であることが好ましい。イエロー染料の例には、 アリールアゾ染料、ヘテロアリールアゾ染料、アゾメチ ン染料、メチン染料およびキノン染料が含まれる。アリ ールアゾ染料およびヘテロアリールアゾ染料は、カップ 50 ニルメタン染料、トリフェニルメタン染料およびキサン

リング成分として、フェノール類、ナフトール類、アニ リン類、ピラゾロン類、ピリドン類または開鎖型活性メ チレン化合物を有することができる。アゾメチン染料 は、カップリング成分として、開鎖型活性メチレン化合 物を有することができる。メチン染料には、ベンジリデ ン染料およびモノメチンオキソノール染料が含まれる。 キノン染料には、ナフトキノン染料およびアントラキノ ン染料が含まれる。さらに、キノフタロン染料、ニトロ 染料、ニトロソ染料、アクリジン染料およびアクリジノ 10 ン染料もイエロー染料として用いることができる。クロ モフォアの一部が解離することにより、イエローを呈す る化合物もイエロー染料として用いることができる。解 離のためのカウンターカチオンは、無機カチオン(例、 アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン)でも、有機 のカチオン(例、ピリジニウムイオン、4級アンモニウ ムイオン)であってもよい。カチオンからなる部分構造 を有するポリマーカチオンを、カウンターカチオンとし てもよい。

【0025】マゼンタ染料の例には、アリールアゾ染 20 料、ヘテロアリールアゾ染料、アゾメチン染料、メチン 染料、カルボニウム染料、キノン染料および縮合多環染 料が含まれる。アリールアゾ染料およびヘテロアリール アゾ染料は、カップリング成分として、フェノール類、 ナフトール類またはアニリン類を有することができる。 アゾメチン染料は、カップリング成分として、ピラゾロ ン類またはピラゾロトリアゾール類開鎖型活性メチレン 化合物を有することができる。メチン染料には、アリー リデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料およびオ キソノール染料が含まれる。カルボニウム染料には、ジ 30 フェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料およびキ サンテン染料が含まれる。キノン染料には、ナフトキノ ン染料、アントラキノン染料およびアントラピリドン染 料が含まれる。縮合多環染料んいは、ジオキサジン染料 が含まれる。クロモフォアの一部が解離することによ り、マゼンタを呈する化合物もマゼンタ染料として用い ることができる。解離のためのカウンターカチオンは、 無機カチオン(例、アルカリ金属イオン、アンモニウム イオン)でも、有機のカチオン(例、ピリジニウムイオ ン、4級アンモニウムイオン)であってもよい。カチオ 40 ンからなる部分構造を有するポリマーカチオンを、カウ ンターカチオンとしてもよい。

【0026】シアン染料の例には、アゾメチン染料、ポ リメチン染料、カルボニウム染料、フタロシアニン染 料、アントラキノン染料、アリールアゾ染料、ヘテロア リールアゾ染料、インジゴ染料およびチオインジゴ染料 が含まれる。アゾメチン染料には、インドアニリン染料 およびインドフェノール染料が含まれる。ポリメチン染 料には、シアニン染料、オキソノール染料およびメロシ アニン染料が含まれる。カルボニウム染料には、ジフェ

テン染料が含まれる。アリールアゾ染料およびヘテロア リールアゾ染料は、カップリング成分として、フェノー ル類、ナフトール類またはアニリン類を有することがで きる。クロモフォアの一部が解離することにより、シア ンを呈する化合物もシアン染料として用いることができ る。解離のためのカウンターカチオンは、無機カチオン (例、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン)で も、有機のカチオン(例、ピリジニウムイオン、4級ア ンモニウムイオン)であってもよい。カチオンからなる 部分構造を有するポリマーカチオンを、カウンターカチ オンとしてもよい。

【0027】写真材料において酸化によりカプラーと現 像主薬とから生成する染料は、油溶性染料として有利に 用いることができる。カプラーと現像主薬とから生成す る染料を、式(III)で表す。

[0028]

【化10】

$$X = N - R^{2} - R^{3}$$

$$X = N - R^{2} - R^{3}$$

【0029】式中、Xは、カラー写真カプラーの残基で あり;Aは $-NR^{'}R^{'}$ またはヒドロキシであり; $R^{'}$ および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、 芳香族基または複素環基であり;B は、=C(R0) -N=であり; R^{i} 、 R^{i} 、 R^{i} および R^{i} は、それぞれ独 立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 複素環基、シアノ、-OR^{SI}、-SR^{SI}、-CO $_{2}$ R^{53} , $-OCOR^{54}$, $-NR^{55}$ R^{56} , $-CONR^{57}$ R, $-\,S\,O_2\,R^{\,69}$, $-\,S\,O_2\,N\,R^{\,60}\,R^{\,61}$, $-\,N\,R^{\,62}\,C\,O\,N$ R^{68} R^{64} , $-NR^{68}$ CO_2R^{66} , $-COR^{67}$, $-NR^{68}$ COR^{69} $\pm k \dot{u} - NR^{70}$ SO_2R^{71} \vec{v} \vec{b} \vec{o} \vec{c} \vec{c} \vec{c} \vec{c} \vec{c} ** 、 R ** 、 R ** および R ** は、それぞれ独立に、水素原 子、脂肪族基または芳香族基である。

【0030】式 (III)において、Aは-NR[†] R[†] であ ることが好ましい。R¹ およびR⁵は、それぞれ独立 に、水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水 素原子、アルキル基または置換アルキル基であることが さらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1乃至18の アルキル基または炭素原子数が1乃至18の置換アルキ ル基であることが最も好ましい。式(III)において、B ' およびB'の一方が=C(R゜)-または-C (R^{T}) = であることが好ましく、 B^{T} が= C (R^{T}) -であり、 B^{i} が $-C(R^{i})=$ であることがさらに好 ましい。式 (III)において、R²およびR⁷は、それぞれ 独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、一〇

 R^{s_1} , $-NR^{s_2}$ $CONR^{s_3}$ R^{s_4} , $-NR^{s_5}$ CO_2 R^{s_5} , -NR⁶⁸ COR⁶⁹ または-NR⁷⁰ SO₂ R⁷¹ であること が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキ ル基、置換アルキル基、-NR⁶² CONR⁶³ R⁶⁴ または -NR⁶⁸ COR⁵⁹ であることがさらに好ましく、水素原 子、塩素原子、炭素原子数が1乃至10のアルキル基ま たは炭素原子数が1乃至10の置換アルキル基であるこ とがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1乃至4 のアルキル基、炭素原子数が1乃至4の置換アルキル基 であることが最も好ましい。式 (III)において、R³お よびR°は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子 または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ 素原子、塩素原子、アルキル基または置換アルキル基で あることがさらに好ましく、水素原子、塩素原子、炭素 原子数が1万至10のアルキル基、炭素原子数が1万至 10の置換アルキル基であることがさらに好ましく、水 素原子、炭素原子数が1万至4のアルキル基、炭素原子

数が1乃至4の置換アルキル基であることが最も好まし

【0031】式 (III)においてR^{*} とR^{*}、R^{*} と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 または R^6 と R^7 は互い に結合して環を形成できる。環を形成する組み合わせは 好ましい。R[°]とR[°]またはR[°]とR[°]が互いに結合し て形成する環は、5員環または6員環であることが好ま しい。環は芳香族環(例、ベンゼン環)または不飽和複 **薬環(例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール** 環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環)であること が好ましい。R゜とR゛またはR゛とR゜が互いに結合 して形成する環は、5員環または6員環であることが好 ましい。環の例にはテトラヒドロキノリン環およびジヒ ドロインドール環が含まれる。R⁴ とR⁵ が互いに結合 して形成する環は5員環または6員環であることが好ま しい。環の例にはピロリジン環、ピペリジン環およびモ ルホリン環が含まれる。

【0032】本明細書において、脂肪族基はアルキル 基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル 基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基お よび置換アラルキル基を意味する。アルキル基は分岐を 有していてもよい。また、アルキル基は環を形成してい てもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至20であ ることが好ましく、1乃至18であることがさらに好ま しい。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル 基と同様である。アルケニル基は分岐を有していてもよ い。また、アルケニル基は環を形成していてもよい。ア ルケニル基の炭素原子数は、2万至20であることが好 ましく、2乃至18であることがさらに好ましい。置換 アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と 同様である。アルキニル基は分岐を有していてもよい。

また、アルキニル基は環を形成していてもよい。アルキ

ニル基の炭素原子数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至18であることがさらに好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である

【0033】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例にはハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-COOR^{121}$ 、-NR 程 、 $-COOR^{121}$ 、 $-SO_2$ R だ 、 $-SO_2$ R で $-SO_2$ R で

【0034】本明細書において、複素環基は、5員また は6員の飽和または不飽和複素環を含むことが好まし い。複素環に、脂肪族環、芳香族環または他の複素環が 縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例にはB. N、O、S、SeおよびTeが含まれる。ヘテロ原子と してはN、OおよびSが好ましい。複素環は、炭素原子 が遊離の原子価(一価)を有する(複素環基は炭素原子 において結合する)ことが好ましい。飽和複素環の例に は、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1、3-ジオキソラン環および1,3-チアゾリジン環が含まれ 40 る。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾー ル環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベ ンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン 環、ピリミジン環およびキノリン環が含まれる。複素環 基は置換基を有していてもよい。置換基の例にはハロゲ ン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環 基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-COOR^{133}$ 、-NR R^{138} , $-CONR^{136}$ R^{137} , $-SO_2$ R^{138} \sharp よび-SO2 NR¹³⁹ R¹⁴⁰ が含まれる。R¹³¹ 、R¹³² 、R¹³³ 、R¹³⁴ 、R¹³⁵ 、R¹³⁶ 、R¹³⁷ 、R

¹⁸⁸ 、R¹⁸⁹ およびR¹⁴⁰ は、それぞれ独立に、水素原 子、脂肪族基または芳香族基である。

【0035】式 (III)におけるXは、公知のカラー写真カプラーから得られる。イエローカプラーについては、米国特許 3933501号、同3973968号、同4022620号、同4248961号、同4314023号、同4326024号、同4401752号、同451649号、同4476219号(カラム7036~5870式 (II)~ (IV) で表わされるカプラー、特にカラム 170III 17 、III 19 、カラム 190II 17 、III 19 、カラム 190II 19 で表わされるカプラー)、英国特許 1425020号、同1476760号、欧州特許 2494730名号、同1476760号、欧州特許 2494730名号、同1476760号、欧州特許 149600号、同14767600号、欧州特許 149600号、同14767600号、欧州特許 149600号、同14767600号、欧州特许 149600号、同14767600号、欧州特许 149600号、欧州特许 149600号、同14767600号、欧州特许 149600号、同14767600号、欧州特许 149600号、区域 149600号(式 149600号)、同149600号(式 149600号(式 149600号)、同149600号(式 149600号(式 149600号)、同149600号(式 149600号)、可以 149600号(式 149600号)、可以 149600号(对 149600号)、可以 149600号(对 149600号)、可以 149600号(对 149600号)、过 149600号(对 149600号)、过 149600号(对 149600号)(过 14

(2)で表わされるカプラー、特に18頁のY-2 8)、同568037A号(クレーム1の式(I)で表わされるカプラー)、同498381A1号(40頁のクレーム1に記載のカプラー、特に18頁のD-3 5)、同447,969A1号(4頁の式(Y)で表わされるカプラー、特に17頁のY-1、41頁のY-5 4)の各明細書、および特公昭58-10739号、特開平4-274425号(段落番号0008の式(I)で表わされるカプラー)に記載がある。

【0036】マゼンタカプラーについては、米国特許3 061432号、同3725067号、同431061 9号、同4351897号、同4500630号、同4 540654号、同4556630号、欧州特許736 36号、同456257号(134頁の [A-4] - 6 3、139 頁の [A-4]-73、 [A-4]-75)、同486965号(26頁のM-4、M-6、2 7頁のM-7)、同571959A号(19頁のM-4 5)、国際公開WO88/04795号の各明細書、特 開昭55-118034号、同60-33552号、同 60-35730号、同60-43659号、同60-185951号、同61-72238号、特開平3-3 9737号(11頁右下欄のレー57、12頁右下欄の L-68、13頁右下欄のL-77)、同4-3626 31号(段落番号0237のM-22)、同5-204 106号(6頁のM-1)の各公報、およびリサーチ・ ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6 月)、同No. 24230 (1984年6月) に記載があ

【0037】シアンカプラーについては、米国特許4052212号、同4146396号、同4228233号、同4296200号、欧州特許73636号の各明細書、特開平4-43345号(35頁のC-7、C-10、37頁のC-34、C-35、42~43頁のI-1、I-17)、同4-204843号(14~1650頁のCX-1、3、4、5、11、12、14、1

5)、同6-67385号(請求項1の式(Ia) または(Ib) で表わされるカプラー)の各公報に記載がある。カプラーについては、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)の各公報、欧州特許355660A号(4頁、5頁、45頁、47頁)にも記載がある。

【0038】下記式(IV)で表わされるアゾメチン化合物は、マゼンタ染料として好ましく用いることができる。

[0039]

【化11】

【0040】式中、R['] は、水素原子、脂肪族基、芳香 族基、複素環基、シアノ、一OR"、一SR¹²、一CO 1 , $-OCOR^{10}$, $-NR^{16}$ R^{16} , $-CONR^{17}$ R^{16} 8 , $-SO_{2}$ R 19 , $-SO_{2}$ NR 20 R 21 , -NR 22 CO $NR^{23}R^{24}$, $-NR^{26}COOR^{28}$, $-COR^{27}$, $-NR^{28}COR^{29}$ \$\text{ \$\frac{1}{2}} L - NR^{26}SO_2 R^{21}\$ (\text{ \$\frac{1}{2}} L - \text{ \$\frac{1}{2}} R^{21}\$). $R^{12} \; , \; R^{13} \; , \; R^{14} \; , \; R^{15} \; , \; R^{16} \; , \; R^{17} \; , \; R^{18} \; , \; R^{19} \; , \; R$ \mathbb{R}^{23} 、 \mathbb{R}^{23} 、 \mathbb{R}^{23} 、 \mathbb{R}^{23} 、 \mathbb{R}^{23} 、 \mathbb{R}^{24} 、 \mathbb{R}^{25} 、 \mathbb{R}^{26} 、 \mathbb{R}^{27} 、 \mathbb{R}^{28} 、 \mathbb{R}^{29} 、 \mathbb{R}^{39} および \mathbb{R}^{31} は、それぞれ独立に、水素 原子、脂肪族基または芳香族基であり; Aは、-NR⁴ R° またはヒドロキシであって、 $R^{'}$ および $R^{''}$ は、そ れぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複 素環基であり;X'は、=C(R'))ーまたは=N-で b_{i} , x^{i} , d_{i} , $-C_{i}$, (R^{i}) = x^{i} 、 R^3 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原 子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シ $7/. -OR^{51}. -SR^{52}. -COOR^{53}. -OCOR^{54}. -NR^{55}R^{55}. -CONR^{57}R^{58}. -SO_2R^{59}. -SO_2NR^{60}R^{6)}. -NR^{52}CONR^{63}R^{61}. -NR^{55}R^{55}$ 65 COOR 66 , -COR 67 , -NR 68 COR 69 または- $N\,R^{\stackrel{70}{}}\,S\,O_2\,\,R^{\stackrel{71}{}}\,\,\text{Tbot},\,R^{\stackrel{81}{}}\,\,,\,R^{\stackrel{82}{}}\,\,,\,R^{\stackrel{83}{}}\,\,,\,R^{\stackrel{84}{}}\,\,,\,$ R^{55} , R^{56} , R^{57} , R^{58} , R^{59} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{40} 、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁵⁷、R⁶⁸、R⁸⁹、R⁷⁰および R"は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳 香族基であり、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R とR およびR とR は、互いに結合して環を形 成してもよく; 2は、5員または6員の含窒素複素環を 形成する原子群であって、含窒素複素環は脂肪族基、芳 香族基、複素環基、シアノ、一OR[®]、一SR[®]、一C OOR^{83} , $-OCOR^{84}$, $-NR^{85}R^{85}$, $-CONR^{87}$ R^{88} , $-S\,O_2$ R^{89} , $-S\,O_2$ $N\,R^{90}$ R^{91} , $-N\,R^{92}$ C $ONR^{93}R^{94}$, $-NR^{95}COOR^{96}$, $-COR^{97}$, -N 50 R^{98} COR^{99} または $-NR^{100}$ SO_2 R^{101} により置換されていてもよく、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{75} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{89} 、 R^{99} 、 R^{91} 、 R^{57} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{96} 、 R^{96} 、 R^{96} 、 R^{99} 、 R^{100} および R^{100} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基であり、含窒素複素環は別の環と縮合環を形成してもよい。

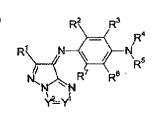
16

【0041】式 (IV) において、Aは、-NR¹ R⁵ で あることが好ましい。式(IV)において、R¹は、水素 原子、脂肪族基、芳香族基、一〇R"、一SR"、一N $R^{\,15}\,\,R^{\,16}\,\,,\,\, -\,S\,O_{\,2}\,\,R^{\,19}\,\,,\,\, -\,N\,R^{\,22}\,\,C\,O\,N\,R^{\,23}\,\,R^{\,24}\,\,,\,\, -\,$ NR²⁵ COOR²⁶, -NR²⁶ COR²⁹ sttl-NR³⁰ S O2 R³¹ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、 芳香族基、-OR" または-NR" R" であることがよ り好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、 アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アル コキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキ ルアミノ基または置換ジアルキルアミノ基であることが さらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1乃至10の アルキル基、炭素原子数が1乃至10の置換アルキル 基、炭素原子数6乃至10のアリール基または炭素原子 数6乃至10の置換アリール基であることがさらにまた 好ましく、水素原子、炭素原子数が1乃至6のアルキル 基または炭素原子数が1乃至6の置換アルキル基である ことが最も好ましい。式(IV)において、Zは、5員の 含窒素複素環を形成することが好ましい。5員の含窒素 複素環の例には、イミダゾール環、トリアゾール環およ びテトラゾール環が含まれる。

【0042】式(V)で表わされるピラゾロアゾールア ゾメチン化合物が、さらに好ましい。

[0043]

【化12】



【0.0.4.4】式(V)において、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ 、 $R^{'}$ は、式(IV)における定義と同様である。式(V)において、 $Y^{'}$ および $Y^{'}$ の一方は一C ($R^{'}$)=であり、他方は一N=であって、 $R^{'}$ は水素原子、脂肪族基または芳香族基である。式(V)において、 $Y^{'}$ が一C ($R^{'}$)=であり、 $Y^{'}$ が一N=であることが特に好ましい。

【0045】式(V)において、 R^s は水素原子、脂肪族基または芳香族基である。 R^s は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数が6乃至150の置換アルキル基または炭素原子数が6乃至15

0の置換アリール基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1万至100の置換アルキル基または炭素原子数が6万至100の置換アリール基であることが最も好ましい。

*【0046】以下に、式(IV)で表わされるアゾメチン 染料の例を挙げる。

[0047]

【化13】

$$(M-1) CF_{3} CH_{2}CH_$$

[0048]

【化14】

$$(CH_3)_3C \longrightarrow N + CH_2CH_2CN)_2$$

$$N \longrightarrow N + CH_3$$

$$O - n - C_8H_{17}$$

$$(CH_3)_3C$$

$$C_2H_5$$

$$CH_2CH_2NHSO_2CH_3$$

$$O-n-C_8H_{17}$$

$$NHSO_2$$

$$O-n-C_8H_{17}$$

$$NHSO_2$$

$$C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$$

[0049]

【化15】

$$(CH_3)_3C$$

$$(CH_3)_3C$$

$$(CH_2CH_2CN$$

$$(CH_2CH_2CN$$

$$(CH_3CH_2CN)$$

$$(CH_3CH_2CH_2CN)$$

$$(CH_3CH_2CH_2CCH_3)_3$$

[0050]

【化16】

$$(CH_3)_3C$$

$$(CH_3)_3C$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$NHSO_2$$

$$O-n-C_8H_7$$

$$O-n-C_8H_7$$

$$O-n-C_8H_7$$

$$C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$$

$$(M-1\ 1\) \\ H_{6}C_{2} \\ N \\ N \\ N \\ N \\ N \\ CH_{3}CH_{2}(CH_{3})_{2}C \\ -C(CH_{3})_{2}CH_{2}CH_{3} \\ -C(CH_{3})_{2}CH_{3}CH_{3} \\ -C(CH_{3})_{2}CH_{3} \\ -C$$

[0051]

30 【化17】

$$(CH_3)_3C \longrightarrow N(C_2H_5)_2$$

$$(CH_3)_3C \longrightarrow N(C_2H_5)_2$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2C(CH_5)_3$$

$$(CH_3)_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_3CH_2CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_3CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_3CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_3CH_3CH_3$$

$$(CH_3)_3CH_3$$

$$(CH_$$

40

【0052】式(I)で表わされるアゾメチン染料は、 特開平4-126772号、特公平7-94180号公 報に記載された方法を参考にして合成することができ る

【0053】下記式(VI-1)~(VI-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、シアン染料として特に好ましく用いられる。

[0054]

【化18】

【0055】式中、A、R 2 、R 3 、B 1 およびB 2 は、式 (III)におけるA、R 2 、R 3 、B 1 およびB 2 と同じ定義を有する。A、R 2 、R 3 、B 1 およびB 2 の例も式 (III)と同様である。R 201 、R 202 および R 203 は、それぞれ独立に、式 (IV) におけるR 1 と同じ定義を有する。R 201 とR 202 とは、互いに結合して、環を形成してもよい。

【0056】式 (VI-1) ~ (VI-4) の R^{20I} が、ハメット置換基定数 $(\sigma$ 。値)が0.30以上である電子 30 吸引性基であると、染料としての吸収がシャープになる。 R^{20I} および R^{202} のハメット置換基定数 $(\sigma$ 。値)の和が0.70以上であると、シアンとして優れた色相を呈する。

【0057】 R^{20} 、 R^{202} 、 R^{203} および R^2 、 R^3 、 A 、 B^4 および B^2 の選択によって、色相が異なる染料が鰓得る。 R^{201} が電子吸引性の置換基であると、吸収波形がシャープになる。そのため、 R^{201} はアルキル基やアリール基よりも、ハメット置換基定数(σ ,値)が 0 . 30以上の電子吸引性基であることが好ましい。 R^{201} は、ハメット置換基定数(σ ,値)が 0 . 45以上の電子吸引性基であることがさらに好ましく、0 . 60以上の電子吸引性基が最も好ましい。

【0058】式 (VI-1) および (VI-2) で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ染料として用いることもできる。シアン染料として用いる場合は、 R^{20} および R^{20} のハメット置換基定数 $(\sigma$ が の和が 0、70以上であることが好ましい。この σ 。値の和が 0、70未満であると、吸収極大波長がシアン染料としては短波長になり、人間の目には青色に見 50

える。 R^{200} のハメット置換基定数(σ , 値)は、0. 3 0以上であることが好ましい。、 R^{201} および R^{202} のハメット置換基定数(σ , 値)の和は、2. 0 0以下であることも好ましい。

【0059】ハメット置換基定数 (σ。値) が0.30 以上の電子吸引性基には、アシル基、アシルオキシ基、 カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオ キシカルボニル基、シアノ、ニトロ、アルキルスルフィ ニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル 10 基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲ ン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化 アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、σ。値 が0.15以上の電子吸引性基を二つ以上置換基として 有する置換アリール基および複素環基が含まれる。アシ ル基の例には、アセチルおよび3ーフェニルプロパノイ ルが含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシが 含まれる。カルバモイル基の例には、N-エチルカルバ モイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ド デシルオキシエチル) カルバモイルおよびN-メチルー 20 N-ドデシルカルバモイルが含まれる。アルコキシカル ボニル基の例には、メトキシカルボニル、ブチルオキシ カルボニル、ドデシルオキシカルボニルおよびオクタデ シルオキシカルボニルが含まれる。アリールオキシカル ボニル基の例には、フェノキシカルボニルが含まれる。 アルキルスルフィニル基の例には、3-フェノキシプロ ピルスルフィニルが含まれる。アリールスルフィニル基 の例には、3-ペンタデシルフェニルスルフィニルが含 まれる。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホ ニルおよびオクタンスルホニルが含まれる。アリールス ルホニル基の例には、ベンゼンスルホニルが含まれる。 スルファモイル基の例には、N-エチルスルファモイル およびN、Nージプロピルスルファモイルが含まれる。 ハロゲン化アルキル基の例には、トリフロロメチルおよ びヘプタフロロプロピルが含まれる。ハロゲン化アルコ キシ基の例には、トリフロロメチルオキシが含まれる。 ハロゲン化アリールオキシ基の例には、ペンタフロロフ エニルオキシが含まれる。ハロゲン化アルキルチオ基の 例には、ジフロロメチルチオが含まれる。置換アリール 基の例には、2、4-ジニトロフェニル、2、4、6-トリクロロフェニルおよびペンタクロロフェニルが含ま れる。複素環基の例には、2-ベンゾオキサブリル、2 ーベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダ ブリル、5-クロロー1ーテトラブリル、1ーピロリル が含まれる。

【0060】ハメット置換基定数 (σ 。値) が0.45以上の電子吸引性基には、アシル基 (例、アセチル、3ーフェニルプロバノイル)、アルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基 (例、m-クロロフェノキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アルキルスルフィニル基 (例、n-プロピ

ルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例、フェ ニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例、メタ ンスルホニル、n-オクタンスルホニル)、アリールス ルホニル基(例、ベンゼンスルホニル)、スルファモイ ル基(例、Nーエチルスルファモイル、N、Nージメチ ルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例、トリ フロロメチル)が含まれる。ハメット置換基定数 (σ。 値)が0.60以上の電子吸引性基には、シアノ

 $(\sigma_{0}:0.66)$, = PD(0.78) およびメタン スルホニル(0.72)が含まれる。

【0061】R²⁰¹ およびR²⁰² のσ。値の和を0.7 O以上とするためには、R²⁰¹ がシアノ、アルコキシカ ルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニ ル基およびハロゲン化アルキル基から選ばれ、R[∞]が アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキ シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シア ノ、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ス ルファモイル基およびハロゲン化アルキル基から選ばれ ることが好ましい。

【0062】式 (VI-1a) で表わされるピロロトリア 20 ゾールアゾメチン化合物は、シアン染料として特に好ま しく用いられる。

[0063]

【化19】

【0064】式中、R² は、水素原子、炭素原子数が1 乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4の置換アル キル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基、ハロゲ ン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、炭素原子 数が1乃至5のアミド基、炭素原子数が1乃至5のウレ イド基または炭素原子数が1乃至5のアルコキシカルボ ニルアミノ基であり; R およびR は、それぞれ独立 に、水素原子、炭素原子数が1乃至18のアルキル基ま たは炭素原子数が1乃至18の置換アルキル基であり; R²⁰¹ およびR²⁰² は、それぞれ独立に、ハメット置換 基定数 (σ。値)が0.30以上の電子吸引性基であ り; R²⁰¹ は、炭素原子数が1乃至18のアルキル基、

炭素原子数が1乃至18の置換アルキル基、炭素原子数 が6乃至20のアリール基または炭素原子数が6乃至2 0の置換アリール基である。

【0065】式 (VI-1a) において、R²⁰¹ とR²⁰² のハメット置換基定数 (σ。値) の和は、0.70以上 であることが好ましく、1.00以上であることがさら に好ましい。式 (VI-1a) において、 R^2 は、水素原 子またはメチルであることが好ましい。式(VI-la) において、 R^{\dagger} および R^{\dagger} は、それぞれ独立に、炭素原 子数が1乃至5のアルキル基であることが好ましい。式 (VI-1a) において、 R^{201} は、シアノであることが 好ましい。式 (VI-1a) において、R²⁰² は、アルコ キシカルボニル基であることが好ましい。式(VI-1 a)において、R²⁰⁰ は、アリール基であることが好ま

【0066】以下に、ピロロトリアゾールアゾメチン化 合物の例を示す。

[0067]

【化20】

$$\begin{array}{c} 31 \\ \text{CC} - 1) \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_6\text{C}_4\text{-}\text{t} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{NC} \\ \text{NC}$$

[0068]

【化21】

$$\begin{array}{c} 33 \\ (C-4) \\ (C-5) \\ \\ NC \\ N-N \\ \\ NC \\ \\ \\ \\ NC \\ \\$$

【0069】 【化22】

$$H_9C_4$$
-t H_9C_4 -t

【0070】式 (VI-1) ~ (VI-4) で表わされるピ ロロトリアゾールアゾメチン化合物は、特開平5-17 7959号、同9-292679号および同10-62 926号の各公報に記載の方法を参考に合成することが できる。油溶性染料は、インクジェット用インク組成物 の量の0.01乃至50重量%の範囲の量で用いること 40 が好ましく、0.05乃至10重量%の範囲の量で用い ることがさらに好ましい。二種類以上の染料を併用して もよい。

【0071】有機溶媒の沸点は、150℃以上である。 沸点は、170℃以上であることが好ましい。高沸点有 機溶媒の例には、フタール酸エステル(例、ジブチルフ タレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフ タレート、ジー2ーエチルヘキシルフタレート、デシル フタレート、ビス (2, 4-ジーtertーアミルフェ

ル) フタレート)、リン酸またはホスホンのエステル (例、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェ ート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシル ジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェー ト、トリシクロヘキシルホスフェート、トリー2ーエチ ルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、 ジー2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息 香酸エステル (例、2-エチルヘキシルベンゾエート、 2、4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエー 10 ト、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエー ト)、アミド(例、N, N-ジエチルドデカンアミド、 N. N - ジエチルラウリルアミド)、アルコール(例、 イソステアリルアルコール)、その他の脂肪酸エステル (例、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジー2-エ チルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、ク エン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリ ルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘 導体(例、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-te rtーオクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン 20 (例、塩素含有量10乃至80重量%のパラフィン)、 トリメシン酸エステル(例、トリメシン酸トリブチ ル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、 フェノール(例、2、4ージーtertーアミルフェノ ール、4ードデシルオキシフェノール、4ードデシルオ キシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシ フェニルスルホニル)フェノール) およびカルボン酸 (例、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ 酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)が含まれる。

【0072】二種類以上の高沸点有機溶媒を混合して用 30 いてもよい。高沸点有機溶媒の組み合わせの例には、ト リクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの組み 合わせ、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルへ キシル)セバケートとの組み合わせおよびジブチルフタ レートとポリ (N-t-ブチルアクリルアミド) との組 み合わせが含まれる。高沸点有機溶媒は、染料の重量の 0. 1倍乃至10倍の範囲の量で使用することが好まし く、0.5倍乃至4倍の範囲の量で使用することがさら に好ましい。

【0073】高沸点有機溶媒については、米国特許23 22027号、同2533514号、同2772163 号、同2835579号、同3594171号、同36 76137号、同3689271号、同3700454 号、同3748141号、同3764336号、同37 65897号、同3912515号、同3936303 号、同4004928号、同4080209号、同41 27413号、同4193802号、同4207393 号、同4220711号、同4239851号、同42 78757号、同4353979号、同4363873 号、同4430421号、同4430422号、同44 ニル) イソフタレート、ビス (1, 1-ジエチルプロピ 50 64464号、同4483918号、同4540657

号、同4684606号、同4728599号、同47 45049号、同4935321号、同5013639 号、欧州特許276319A号、同286253A号、 同289820A号、同309158A号、同3091 59A号、同309160A号、同509311A号、 同510576A号、東独特許147009号、同15 7147号、同159573号、同225240A号、 英国特許2091124A号の各明細書、および特開昭 48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-279 21号、同51-27922号、同51-149028 号、同52-46816号、同53-1520号、同5 3-1521号、同53-15127号、同53-14 6622号、同54-91325号、同54-1062 28号、同54-118246号、同55-59464 号、同56-64333号、同56-81836号、同 59-204041号、同61-84641号、同62 -118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-3 01941号、同64-9452号、同64-9454 号、同64-68745号、特開平1-101543 号、同1-102454号、同2-792号、同2-4 239号、同2-43541号、同4-29237号、 同4-30165号、同4-232946号、同4-3 46338号の各公報に記載がある。

【0074】低沸点有機溶媒を、高沸点有機溶媒と併用してもよい。低沸点有機溶媒は、常圧での沸点が30℃以上、150℃以下の有機溶媒である。低沸点有機溶媒の例には、エステル(例、エチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチル 30アセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール(例、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン(例、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド(例、ジメチルホルムアミド、Nーメチルピロリドン)およびエーテル(例、テトラヒドロフラン、ジオキサン)が含まれる。

【0075】インク組成物は、染料を高沸点有機溶媒に溶解して得た油相を、水性溶媒(水相)に乳化して調製する。油相または水相に、必要に応じて、界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤のような添加剤を加えることができる。乳化法としては、水相中に油相を添加する方法が一般的である。ただし、油相中に水相を滴下してから転相する転相乳化法を採用してもよい。

【0076】乳化において界面活性剤を用いることができる。アニオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤が好ましい。アニオン界面活性剤の例には、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスル 50

ホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレン スルホン酸ホルマリン縮合物およびポリオキシエチレン アルキル硫酸エステル塩が含まれる。ノニオン界面活性 剤の例には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポ リオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシ エチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、 ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオ キシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステ ルおよびオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポ リマーが含まれる。また、アセチレン系ポリオキシエチ レンオキシド界面活性剤(市販品としては、SURFY NOLS, AirProducts&Chemical s 社製) を用いてもよい。アミンオキシド型の両性界面 活性剤(例、N、NージメチルーNーアルキルアミンオ キシド) を用いることもできる。界面活性剤について は、特開昭59-157636号号公報(37~38 頁) およびリサーチ・ディスクロージャーNo. 308 119(1989年) に記載がある。

38

【0077】界面活性剤に加えて、水溶性ポリマーを水相に添加してもよい。水溶性ポリマーは、乳化物を安定化する機能がある。水溶性ポリマーの例には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドおよびこれらのコポリマーが含まれる。また、多糖類(例、デンプン)やタンパク質(例、カゼイン、ゼラチン)のような天然水溶性ポリマーを用いてもよい。

【0078】また、水分散型(自己乳化型)ポリマーを 添加してもよい。水分散型ポリマーも、乳化物を安定化 する機能がある。水分散型ポリマーは、さらに、イオン 解離型、非イオン性分散性基含有型および混合型に分類 できる。イオン解離型のポリマーの例には、カチオン性 の解離基(例、三級アミノ)を有するポリマーおよびア ニオン性の解離基(例、カルボキシル、スルホ)を有す るポリマーが含まれる。非イオン性分散性基含有型のポ リマーの例には、非イオン性分散性基(例、ポリエチレ ンオキシ基)を有するポリマーが含まれる。アニオン性 の解離性基を有するイオン解離型のポリマー、非イオン 性分散性基含有型のポリマー、およびこれらの混合型の ポリマーが好ましい。水分散型ポリマーの使用量は、高 沸点有機溶媒の0.1乃至20重量%であることが好ま 40 しく、0.1乃至10重量%であることがさらに好まし

【0079】乳化物中の油滴の体積平均粒子サイズは、100nm以下であることが好ましく、5乃至100nmであることがさらに好ましく、30乃至80nmであることが最も好ましい。体積平均粒子サイズは、公知の方法で測定できる。例えば、インク組成物中の染料濃度が0.1~1重量%の範囲になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均サイズ測定機(マイクロトラックUPA、日機装(株)製)を用いて容易に測定できる。ま

た、インク 1μ 1 中に含まれるサイズが 5μ m以上の油滴の数を、 1 0 個以下に抑制することが好ましい。また、インク 1μ 1 中に含まれるサイズが 1μ m以上の油滴の数を、 1 0 0 0 個以下に抑制することが好ましい。粗大な油滴は、遠心分離法や精密濾過法で除去することができる。粗大な油滴は、乳化物の調製直後からインクカートリッジに充填する直前までの任意の時期に実施できる。機械的な乳化装置を使用すると、油滴の平均サイズを小さくし、かつ粗大な油滴を減少させることができる。

【0080】乳化は、スターラー攪拌装置、インペラー 撹拌装置、インライン撹拌装置、ミル(例、コロイドミ ル)、超音波攪拌装置あるいは高圧ホモジナイザーを使 用して実施できる。高圧ホモジナイザーの使用が好まし い。高圧ホモジナイザーについては、米国特許4533 254号明細書および特開平6-47264号公報に記 載がある。市販の高圧ホモジナイザー(例、ゴーリンホ モジナイザー、A. P. V GAULIN INC. 製;マイクロフルイダイザー、MICROFLUIDE X INC. 製;アルティマイザー、株式会社スギノマ 20 シン製)を用いてもよい。超高圧ジェット流を利用する 高圧ホモジナイザー(米国特許5720551号明細書 記載)を用いることが特に好ましい。超高圧ジェット流 を用いた市販の乳化装置(DeBEE2000、BEE INTERNATIONAL LTD. 社製)を用い ることもできる。

【0081】高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は、500bar以上であることが好ましく、600bar以上であることがさらに好ましく、1800bar以上であることが最も好ましい。二種以上の乳化装置を併用してもよい。撹拌装置で乳化した後、高圧ホモジナイザーでの乳化を実施することが特に好ましい。撹拌装置での乳化と、高圧ホモジナイザーでの乳化との間に、湿潤剤や界面活性剤のような添加剤を加えてもよい。油相が、高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化後に低沸点溶媒を除去することが好ましい。低沸点溶媒は、加熱蒸発、真空蒸発あるいは限外濾過により除去できる。低沸点有機溶剤の除去は、なるべく乳化直後に実施することが好ましい。

【0082】乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、乳化剤、乳化安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤あるいはキレート剤をインクジェット用インクに添加することができる。

【0083】乾燥防止剤として、水より蒸気圧が低い水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。水溶性有機溶剤の例には、多価アルコール(例、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1、3-プロパンジオール、1、

2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン)、多価アルコールの低級アルキルエーテル(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル)複素環化合物(例、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージン・メチルー2ーイミダゾリジノン、Nーエチルモルホリン)、含硫黄化合物(例、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3ースルホレン)、多官能化合物(例、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン)および尿素誘導体が含まれる。多価アルコールが特に好ましい。二種類以上の乾燥防止剤を併用してもよい。インクジェット用

40

【0084】浸透促進剤としては、アルコール(例、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1、2ーへキサンジオール)、硫酸エステル塩(例、ラウリル硫酸ナトリウム)、脂肪酸塩(例、オレイン酸ナトリウム)またはノニオン性界面活性剤を用いることができる。インクジェット用インクは、浸透促進剤を10万至30重量%の範囲で含むことが好ましい。

インクは、乾燥防止剤を10万至50重量%の範囲で含

むことが好ましい。

【0085】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾー ル化合物(特開昭58-185677号、同61-19 0537号、特開平2-782号、同5-197075 号、同9-34057号の各公報記載)、ベンゾフェノ ン化合物 (特開昭46-2784号、特開平5-194 483号の各公報、米国特許3214463号明細書記 載)、桂皮酸化合物(特公昭48-30492号、同5 6-21141号、特開平10-88106号の各公報 記載)またはトリアジン化合物(特開平4-29850 3号、同8-53427号、同8-239368号、同 10-182621号、特表平8-501291号の各 公報記載)を用いることができる。紫外線吸収剤につい ては、リサーチディスクロージャーNo、24239号 にも記載がある。また、紫外線を吸収して蛍光を発する 蛍光増白剤を用いてもよい。そのような蛍光増白剤の例 には、スチルベン化合物およびベンズオキサゾール化合 物が含まれる。

【0086】酸化防止剤としては、褪色防止剤として知られている有機化合物または金属錯体化合物を使用することができる。有機褪色防止剤には、ハイドロキノン化合物、アルコキシフェノール化合物、ジアルコキシフェノール化合物、フェノール化合物、アニリン化合物、アニリン化合物、アンコン化合物、インダン化合物、クロマン化合物、アルコキシアニリン化合物およびヘテロ環化合物が含まれる。

金属錯体褪色防止剤には、ニッケル錯体および亜鉛錯体 が含まれる。酸化防止剤については、リサーチディスク ロージャーNo. 17643の第VIIのIないし」項、 同No. 15162、同No. 18716の650頁左 欄、同No. 36544の527頁、同Ne. 3071 05の872頁、同No. 15162、特開昭62-2 15272号公報(127頁~137頁)に記載があ る。

41

【0087】防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウ ム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオンー 10 1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステ ル、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オンまたはそ の塩を用いることができる。インクジェット用インク は、防黴剤を0.02乃至1.00重量%の範囲で含む ことが好ましい。

【0088】pH調整剤としては、アルカリ金属水酸化 物(例、水酸化リチウム、水酸化カリウム)、炭酸塩 (例、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム)、カルボ ン酸塩(例、酢酸カリウム)、無機塩(例、ケイ酸ナト リウム、リン酸二ナトリウム)または有機塩基(例、N ーメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン) を用いることができる。インクジェット用インクは、p Hを6乃至10に調整することが好ましく、7乃至10 に調整することがさらに好ましい。インクジェット用イ ンクの粘度は、30mPa・s以下であるが好ましく、 20mPa・s以下であることがさらに好ましい。

【0089】乳化剤または乳化安定剤として、カチオン 界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤 を用いることができる。消泡剤として、フッ素化合物、 シリコーン化合物やキレート剤(例、EDTA)を使用 することができる。添加剤は、油相、水相または乳化後 の乳化物に添加する。通常は、添加剤を乳化後の乳化物 に添加する。

【0090】インクジェット記録方法に用いる受像材料 には、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙 (特開昭62-238783号、特開平2-27667 0号、同7-276789号、同8-169172号、 同8-27693号、同9-323475号、同10-153989号、同10-217473号、同10-2 7947号の各公報記載)、フイルム、電子写真共用 紙、布帛、ガラス、金属および陶磁器が含まれる。

【0091】受像材料の支持体は、紙であることが好ま しい。紙支持体は、化学パルプ(例、LBKP、NBK P)、機械パルプ(例、GP、PGW、RMP、TM P、CTMP、CMP、CGP) あるいは古紙パルプ (DIP) を用い、必要に応じて添加剤(例、顔料、バ インダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強 剤)を混合して、抄紙装置(例、長網抄紙機、円網抄紙 機)から製造できる。合成紙またはプラスチックフイル 50 水性バインダーに加えて、媒染剤、耐水化剤、耐光性向

ムを支持体として用いてもよい。支持体の厚さは、10 乃至250μmであることが好ましい。紙支持体の坪量 は、10万至250g/m°であることが好ましい。支 持体上に受像層を設けることが好ましく、白色無機顔料 粒子を含有する受像層を設けることがさらに好ましい。 また、支持体にバックコート層を設けてもよい。紙支持 体をサイズプレスしてから、受像層またはバックコート 層を設けてもYよい。サイズプレスは、親水性ポリマー (例、デンプン、ポリビニルアルコール) を用いて実施 する。支持体と受像層またはバックコート層との間に、 アンカーコート層を設けてもよい。

42

【0092】紙支持体をカレンダー処理して、表面を平 坦にしてから、上記の各層を設けてもよい。カレンダー 処理は、カレンダー装置(例、マシンカレンダー、TG カレンダー、ソフトカレンダー)を用いて実施できる。 両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレ ン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン、それら のコポリマー) でラミネートした紙またはプラスチック フイルムも、支持体として好ましく用いられる。ポリオ レフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛) または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化 ネオジウム)を添加することができる。

【0093】受像層は、一般に、顔料および水性バイン ダーを含む。顔料としては、白色顔料が好ましく、無機 白色顔料が特に好ましい。無機白色顔料の例には、炭酸 カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成 非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、 珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リト ポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二 30 酸化チタン、硫化亜鉛および炭酸亜鉛が含まれる。無機 白色顔料は、多孔性であることが好ましい。細孔面積が 大きい合成非晶質シリカが、好ましく用いられる。合成 非晶質シリカとしては、乾式製造法によって得られる無 水珪酸および湿式製造法によって得られる含水珪酸を使 用できる。含水珪酸が特に好ましい。有機白色顔料を無 機白色顔料と併用してもよい。有機白色顔料の例には、 スチレン系顔料、アクリル系顔料、尿素樹脂およびメラ ミン樹脂が含まれる。

【0094】受像層の水性バインダーとしては、水溶性 17597号、同10-235995号、同10-33 40 ポリマー (例、ポリビニルアルコール、シラノール変性 ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプ ン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロー ス、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリド ン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサ イド誘導体) または水分散性ポリマー(例、スチレンブ タジエンラテックス、アクリルエマルジョン)を用いる ことができる。ポリビニルアルコールおよびシラノール 変性ポリビニルアルコールが好ましい。二種類以上の水 性バインダーを併用してもよい。受像層は、顔料および

上剤および界面活性剤を添加することができる。

【0095】受像層に添加する媒染剤は、不動化されて いることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤を 用いることが好ましい。ポリマー媒染剤については、特 開昭48-28325号、同54-74430号、同5 4-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23 851号、同60-23852号、同60-23853 号、同60-57836号、同60-60643号、同 60-118834号、同60-122940号、同6 0-122941号、同60-122942号、同60 -235134号、特開平1-161236号の各公 報、および米国特許2484430号、同254856 4号、同3148061号、同3309690号、同4 115124号、同4124386号、同419380 0号、同4273853号、同4282305号、同4 450224号の各明細書に記載がある。特開平1-1 61236号公報(212~215頁)に記載のポリマ 一媒染剤が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤 を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐 20 光性が改善される

【0096】耐水化剤としては、カチオン樹脂を用いる ことが好ましい。カチオン樹脂の例には、ポリアミドボ リアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポ リアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロ ライド重合物、カチオンポリアクリルアミドおよびコロ イダルシリカが含まれる。ポリアミドポリアミンエピク ロルヒドリンが特に好ましい。カチオン樹脂は、受像層 の全固形分の1乃至15重量%の範囲で用いることが好 ましく、3万至10重量%の範囲で用いることがさらに 30 好ましい。耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜 鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤あるいはベンゾトリア ゾール系紫外線吸収剤(例、ベンゾフェノン)を用いる ことができる。硫酸亜鉛が特に好ましい。界面活性剤 は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは 帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特 開昭62-173463号、同62-183457号の 各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオ 口化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水 性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例に は、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物 (例、フッ素油) および固体状フッ素化合物樹脂 (例、

四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合 物については、特公昭57-9053号(第8~17 欄)、特關昭61-20994号、同62-13582 6号の各公報に記載がある。受像層には、さらに、顔料 分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、 p H調整剤、マット剤あるいは硬膜剤を添加してもよ い。二層以上の受像層を設けてもよい。

【0097】バックコート層には、白色顔料あるいは水 50

44 性バインダーを添加できる。白色無機顔料の例には、軽 質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タ ルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、 酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸 アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシ ウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダ ルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アル ミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸 マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが含まれる。有 機白色顔料の例には、スチレン系顔料、アクリル系顔 料、ポリエチレン顔料、マイクロカプセル顔料、尿素樹 脂およびメラミン樹脂が含まれる。水性バインダーとし ては、水溶性ポリマーまたは水分散性ポリマーが用いら れる。水溶性ポリマーの例には、ポリスチレン、ポリマ レイン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコー ル、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、 カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシ メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよび ポリビニルピロリドンが含まれる。これらのコポリマー (例、スチレン/マレイン酸塩コポリマー、スチレン/ アクリル酸塩コポリマー)を用いてもよい。水分散性ポ リマーの例には、スチレンブタジエンラテックスおよび アクリルエマルジョンが含まれる。バックコート層は、 さらに、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤あ るいは耐水化剤を含むことができる。

【0098】受像材料を構成する層に、ポリマーラテッ クスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安 定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のよう な膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックス については、特開昭62-245258号、同62-1 316648号、同62-110066号の各公報に記 載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリ マーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひ び割れやカールを防止することができる。また、ガラス 転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加し ても、カールを防止できる

【0099】インクジェットの記録方法は、公知の方式 に従い実施できる。インクジェット方式には、静電誘引 力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ 40 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式 (圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えイン クに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響 インクジェット方式、およびインクを加熱して気泡を形 成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方 式がある。インクジェット記録方式には、フォトインク と称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する 方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを 用いて画質を改良する方式、あるいは無色透明のインク を用いる方式も含まれる。

[0100]

【実施例】 [実施例1]

(インクセット101の作製) 染料 (A-1、前記M-6と同じ) 8 gおよび界面活性剤((II) - 3) 5 g を、高沸点有機溶媒 (s-1) 6 g、高沸点有機溶媒 (s-2) 10gおよび酢酸エチル50ml中に、70 ℃にて溶解した。溶液中に500mlの脱イオン水をマ グネチックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴 型の乳化物を作製した。乳化物を、600barの圧力 で高圧ホモジナイザー(マイクロフルイダイザー、MI CROFLUIDEX INC. 製)を5回通過させる ことで、さらに微細に乳化した。乳化物をロータリーエ バポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで、脱 低沸点溶媒処理を行った。乳化物を、マイクロフルイダ イザー (MICROFLUIDEX INC) にて60 0 barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行っ た。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレータ 一にて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行っ た。得られた微細乳化物に、ジエチレングリコール14 0g、グリセリン64g、界面活性剤((I)-2)7 g、尿素および表1に示す添加剤を加えた後、脱イオン 水900mlを加え、10モル/リットルの水酸化カリ ウム水溶液でpHを9に調整することにより、表1に記 載のライトマゼンタインクを作製した。得られたインク 中の油滴の体積平均サイズを測定機(マイクロトラック* * UPA、日機装(株) 製)で測定したところ、51nm であった。

【0101】 【化23】

【0102】使用する染料、高沸点有機溶剤および界面活性剤を表1に示すように変更して、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作成した。このようにして、インクセット101を作製した。

[0103]

【表1】

20

インクセット101 ライトマゼ マゼンタ ライトシアーシアン ブラック イエロー ンタ A- 1 2 A-- 3 A-5.00g/1 20.0 9.3 37.2 27.2 10.0 Á-2 18.6 3 13 6 S-1 3.63 14.52 6.75 27.0 19.74 30.6 25.52 47.6 34.7 53.8 界面活性剤 (11)-3 (11)-311)-3 (11)-3(11)-38.25 25.0 11.6 シュエチシング・リコール 110.0 110.0 110.0 110.0 110.0 110.0 農業 46.0 46.0 46.0 46 0 46.0 46.0 クリナリン 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 界面活性劑 (1)-2(1)-2(1)-2(1)-2 (|)-2 (1)-2 5.5 5.5 5.5 5.5 5.5 5.5 トリエタノールアミン 7.5 7.5 7.5 ヘ"ング" トリアツ" 一ル 0.075 0.0750.0750.075 0.076 0,075 Proxel XL2 2.5 2.5 2.5 2.5 2.5 2.5 脱イオン水を加えてリッターとする。 表面强力 36mN/m 26 29 24 動的表面張力 33 38mN/m 26 28 31

[0104]

47 W-- 1

R≈12.6

*して、インクセット102~105を作成した。さら に、表6に記載の処方からなる比較用のインクセット1 06を作成した。

[0106]

【0105】 (インクセット-102~105の作製)

【表 2】

357 4 7 7	79 E 9 F T O					
	ライトマゼ ンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
幹料	A-1 5.00g/1	A-1 20.0	A-2 9.3	A-2 37.2	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機滓 媒	S-1 3.63 S-2 6.38	14.52 25.52	6.75 11.9	27.0 47.8	19.74 34.7	30.6 53.8
界面活性剤	()-3 6.25	(11)-3 25.0	(II)-3 11.6	(II)-3 46.4	(11)-3 34.0	()-3 52.7
シャエチレンク・リコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿素 ク*リセリン	46.0 50.0	46.0 50.0	48.0 50.0	46.0 50.0	46.0 50.0	46.0 50.0
界面活性剤	()-1 5.5	()-1 5.5	()-1 5.5	()-1 5.5	(1)-1 5.5	()~1 5.5
トリエタノーもアミン ヘ*ンツ*トリアツ*ーあ	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
Proxe? XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱ィオン水	を加え1リック	ターとする。				
表面張力	34mN/m	29	32	24	27	23
TATE OF THE PARTY	36mN/m	31	34	26	30	25 25

[0107]

【表3】

49 表3 インクセット103

	ライトマゼ	マゼンタ	ライトシア	シアン	イエロー	ブラック
染料	ンタ A−1	A-1	ン A-2	A-2	A-3	A-1
×4.4	5.009/1	20.0	9.3	37.2	27.2	10.0
	1		1			A-2
						18.6
			<u> </u>			A-3
						13.6
高沸点有機溶	S-1 3.63	14.52	6.75	27.0	19.74	30.6
媒	S-2 6.38	25.52	11.9	47.6	34.7	53.8
						ļ l
界面活性剂	(11)-1 6.25	(11)-1 25.0	(11)-1 11.6	(11)-1 46.4		(11)-1
	0.25	25.0	11.6	40.4	34.0	52.7
]
ジェチシング・ジコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿素	46.0	46.0	45.0	46.0	46.0	46.0
ク"リ も リン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
界面活性剤	(1)-2	(1)-2	(1)-2	(1)-2	(1)-2	(1)-2
31 M / O EE // I	2.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	(i)-1					
	3.0					
トリエタノールアミン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
^*>Y*	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
				,		
Proxel XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	****				2.0	
887-4-1-4	を超えしリック	6 _ L + 3		L	<u> </u>	L
かれるノル	をかれた トリツ:	у— с ў ф .				
表面强力	40mN/m	36	39	31	33	30
動的表面張力	42mM/m	. 38	41	33	35	31

[0108]

>

* *【表4】

数4 イン	クセット10	4	* *	[40 4]		
	ライトマゼ ンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
杂料	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-1
	5.009/1	20.0	9.3	37.2	27.2	10.0
			1			A-2
				ļ		18.6
						A-3 13.5
			l	l	İ	10.0
高沸点存機溶	S-1 3.63	14.52	6.75	27.0	19.74	30.6
媒	S-2 6.38	25.52	11.9	47.6	34.7	53.8
			())	1		
界面活性剤	(11)-1 5.5	()} 5.5	()-1 5.5	(1)-1 5.5	()-1 5.5	())-1 5.5
	(11)-3	(11)-3		(11)-3	(11)-3	(11)-3
	6.25	25.0	11.6	45.4	34.0	52.7
ジェチレック・リコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿業	46.0	48.0	46.0	45.0	46.0	46.0
ク*りもりン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
					7010	40.0
トリエタノーおアミン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ヘ"ンリ"トリアソ"ール	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
		j				
Proxel XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水	を加え1リッ?	>とする。				
麥面張力	38mM/m	32	35	28	30	25
動的表面張力	40mN/m	34	38	30	33	27

51 表5 インクセット105

	ライトマゼ	マゼンタ	ライトシア	シアン	イエロー	ブラック
N 37	ンタ		ン			
染料	2. 1	5. 1	8. 2	11.2	14.3 27.2	17.1
	5.009/1	20.0	9.3	37.2	21.2	10.0
						18. 2 18. 6
						18.0
						13.6
	ļ					13.0
高沸点有機溶	S-1 3.63	14.52	6.75	27.0	19,74	30.6
維	S-2 6.38	25.52	11.9	47.6	34.7	53.8
				,		
界面活性剤	(11)-3	(11)-3	(11)-3	(11)-3	(11)-1	(11)-1
	6.25	25.D	11.6	46.4	34.0	52.7
	l					
シーエテレンク・リコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
炭素	45.0	48.0	46.0	46.0	48.0	46.0
Mr Mi かりもリン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
7 7637	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
界面活性剂	(1)-2	(1)-1	(1)-1	(1)-2	(1)-2	(1)-2
a-make ima	5.5	5.5	5.5	6.5	5.5	5.5
トリエタノールアミン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ペンダトリアダー ル	3. 07	6. 07	9. 07	12.07	15. 07	20, 075
	5	5	5	5	5	
Proxel XL2		. .	4			21.5
	4. 5	7. 5	10.5	13.5	16.5	
'						
			1	Ì		
脱イオン水	を加え1リッ	ターとする。	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	J	ŧ	L
袋面張力	36m¥/m		32	26	33	30
動的表面强力	38mN/m	31	34	28	35	31

[0110]

* *【表6】

	ライトマゼ ンタ	マゼンタ	ライトシア ン	シアン	イエロー	ブラック
染料	A-1 5.00g/1	A-1 20.0	A-2 9.3	A-2 37.2	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機溶 媒	5-1 3.63 S-2 6.38	14.52 25.52	6.75 11.9	27.0 47.6	19.74 34.7	30.6 53.8
界面活性剂	₩-1 G.25	₩-1 25.0	1≰-1 11.6	#-1 46.4	₩-1 34.0	₩-1 52.7
シ*エチレンク*リコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿液 グリセリン	46.0 50.0	48.0 50.0	48.0 50.0	46.0 50.0	46.0 50.0	46.0 50.0
}UI\$/~#7E> ^*>Y*FUPY*~#	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.07
Proxel XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水	を超え1リッ	ターとする。				-
表面張力	53mN/m		50	52	51	4
単位の 素 第二章・・・	SSed /m	22	51	5.4	53	

$$\begin{array}{c} \text{C(CH}_{3})_{3} \\ \text{NC} \\ \text{COO} \\ \text{CH}_{3}\text{O}_{2}\text{SCH}_{2}\text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{C(CH}_{3})_{3} \\ \text{C(CH}_{3})_{3} \\ \end{array}$$

(CH₃)₃C-COCCONH C(CH₃)₂CH₂CH₃

NHCOCHO C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃

$$C_2H_8$$
 C_2H_8
 C_2H_8
 C_2H_8

【0112】作成したインクセットの静的表面張力を、 自動表面張力計(CBVP-A3型、協和界面科学 (株)製)を用いて25℃で測定した。また、動的表面 張力を、自動動的表面張力計(BP-D3型、協和界面 科学株式会社)を用いて25℃で測定した。結果を表1 6に示す。

【0113】インクセット101~106を、インクジ ェットプリンター (PM670C、エプソン (株) 製) 光沢紙(EX、富士写真フイルム(株)製)に画像を印 刷して、以下の評価を行った。印刷性能(1)カートリ ッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突 出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評 価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B:印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

印刷性能(2)カートリッジを60にて2日放置した

後、印刷性能(1)と同様の方法にて印字の乱れを評価 50 ていた。

した。

【0114】乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚 れを目視にて評価した。細線の滲みについては、イエロ 一、マゼンタ、シアンおよびブラックの細線パターンを 印字し目視にて評価を行った。ブラックについてはマゼ ンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字 し、2色の接触による滲みの評価も行った。さらにイン クセットについて起泡試験を行った。インク50mlを のカートリッジに詰め、インクジェットペーパーフォト 40 内径50mmの円筒容器に入れ、90cmの高さからイ ンク200m1を30秒間に滴下し、滴下直後および5 分後の泡の高さを測定した。

> 【0115】以上の結果を表7に示す。インクセット1 01~105は、印刷時、高濃度、ノズルの目詰まりに 起因するスジの発生が少なく、かつ擦過性、耐水性に優 れていた。また、消泡性も優れ、分散性インクの場合ネ ックになるインク経時安定性も優れていた。特に高圧乳 化機を用い600bar以上の高圧で乳化したインク が、印刷濃度、スジの評価、インクの経時安定性に優れ

[0116]

	* *【表7】						
インクセット	101 (本発明)	102	103 (本発明)	104 (本発明)	105 (本発明)	106 (比較例)	
印刷性能①	A	A	A	A	A	B	
印刷性能②	Α	Α	Α	Ä	Α	С	
乾燥性	0	0	0	0	0	Δ	
海み	0	0	0	0	0	×	
35778 - (788 S.S.)	10	1 5	2.0	1 1 15	1 0	5.0	

【0117】[実施例2]実施例1で作製した同じイン クを、別のインクジェットプリンター(BJ-F85 ジェットペーパーフォト光沢紙(EX、富士写真フイル ム(株)製)に画像をプリントした。実施例1と同様な 評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られ た。

55

[0118]

【発明の効果】本発明によれば、取り扱い性、臭気、安 全性に優れた水性インクにおいて、耐水性と耐光性を両 O、キャノン(株)製)のカートリッジに詰め、インク 10 立させた油溶性染料の水性分散インクを用い、このイン クの従来の欠点を解消することができる。すなわち、写 真画質用紙へ記録した際のインクの浸透性を改良するこ とで、記録濃度を高めて記録画質を向上させると同時に 印字直後の汚れを解消することができる。